



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : H01L 31/0236, 31/0352	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/03930 (43) Date de publication internationale: 17 février 1994 (17.02.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP93/01980 (22) Date de dépôt international: 24 juillet 1993 (24.07.93) (30) Données relatives à la priorité: 92/09507 29 juillet 1992 (29.07.92) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ASULAB S.A. [CH/CH]; Faubourg du Lac 6, CH-2501 Bienne (CH). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): SAURER, Eric [CH/CH]; Chemin de Cuard 17, CH-2022 Bevaix (CH). GRAETZEL, Michael [DE/CH]; Chemin du Marquisat 74, CH-1025 St-Sulpice (CH). MEYER, Tobias [CH/CH]; Chemin de la Bossenaz, CH-1173 Féchy (CH).		(74) Mandataire: I C B INGENIEURS CONSEILS EN BREVETS SA; Passage Max.-Meuron 6, CH-2001 Neuchâtel (CH). (81) Etats désignés: AU, CA, JP, KR, RU, UA, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: PHOTOVOLTAIC CELL (54) Titre: CELLULE PHOTOVOLTAIQUE <div data-bbox="243 1218 1380 1533"> <p style="text-align: center;">II, III, IV, V, VI</p> </div> (57) Abstract <p>A photovoltaic cell (1) including a substrate (2) with a supporting surface (4) over which extends a first electrode (6), and a second electrode (10) isolated from the first electrode (6) by a plurality of layers (14, 16; 14, 24, 16), including at least one first layer (14) of a semiconductor material having an active junction (J) at one interface thereof. Said active junction (J) has developed area greater than its projected area.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une cellule photovoltaïque (1) comprenant un substrat (2) comportant une face de support (4) sur laquelle s'étend une première électrode (6), une deuxième électrode (10) isolée de la première électrode (6) par une pluralité de couches (14, 16; 14, 24, 16) comportant au moins une première couche (14) d'un matériau semi-conducteur à une interface de laquelle se trouve une jonction active (J), caractérisée en ce que ladite jonction active (J) présente une surface développée supérieure à sa surface projetée.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	MR	Mauritania
AU	Australia	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	United Kingdom	NE	Niger
BE	Belgium	GN	Guinea	NL	Netherlands
BF	Burkina Faso	GR	Greece	NO	Norway
BG	Bulgaria	HU	Hungary	NZ	New Zealand
BJ	Benin	IE	Ireland	PL	Poland
BR	Brazil	IT	Italy	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Romania
CA	Canada	KP	Democratic People's Republic of Korea	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Sweden
CH	Switzerland	LI	Liechtenstein	SI	Slovenia
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovak Republic
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	SN	Senegal
CN	China	LV	Latvia	TD	Chad
CS	Czechoslovakia	MC	Monaco	TC	Togo
CZ	Czech Republic	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Germany	ML	Mali	US	United States of America
DK	Denmark	MN	Mongolia	UZ	Uzbekistan
ES	Spain			VN	Viet Nam
FI	Finland				

CELLULE PHOTOVOLTAIQUE

L'invention concerne une cellule photovoltaïque et plus particulièrement une telle cellule comprenant une jonction présentant un facteur de rugosité élevé.

5 La transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrique à l'aide de cellules photovoltaïques est connue de longue date et ces cellules sont actuellement utilisées dans différents dispositifs électroniques tels que des montres, des calculatrices, des appareils photo ou
10 analogues.

Ces cellules peuvent se classer en quatre grandes familles, à savoir les cellules à jonction métal-semiconducteur (MS) de type diode Schottky, les cellules à jonction métal-isolant-semiconducteur (MIS), les cellules
15 à jonction semiconducteur-isolant-semiconducteur (SIS), et les cellules à homojonction ou à hétérojonction.

On comprendra par jonction la zone de transition entre un métal et un semiconducteur ou entre deux semiconducteurs de types de conductivité différents.

20 Dans toutes les cellules photovoltaïques en couches minces connues, le matériau semiconducteur utilisé est toujours déposé sous forme d'une mince couche continue et lisse à la surface d'un substrat recouvert préalablement d'une première électrode transparente réalisée par exemple
25 en métal. Cette couche de matériau semiconducteur est ensuite recouverte selon le type de cellules d'une ou plusieurs couches (semiconductrice et/ou isolante et/ou conductrice), la couche supérieure formant la deuxième électrode.

30 Bien qu'au cours de ces dernières années des développements et des améliorations aient été apportés à

ces cellules photovoltaïques pour augmenter leur rendement, ce dernier reste toujours relativement modeste.

Par ailleurs, la fabrication de ces cellules nécessite la mise en œuvre de matériaux présentant une
5 grande pureté et donc l'utilisation d'équipements sophistiqués disposés dans des salles blanches, si bien que ces cellules restent encore délicates à produire.

L'invention a donc pour but principal de remédier aux inconvénients de l'art antérieur susmentionné en
10 fournissant une cellule photovoltaïque présentant un taux élevé de conversion de l'énergie de la lumière incidente en énergie électrique par unité de surface, et qui en outre peut être réalisée de façon simple.

A cet effet l'invention a pour objet une cellule
15 photovoltaïque comprenant un substrat comportant une face de support sur laquelle s'étend une première électrode, une seconde électrode isolée de la première électrode par une pluralité de couches comportant au moins une première couche d'un matériau semiconducteur à une interface de
20 laquelle se trouve une jonction active, caractérisée en ce que ladite jonction active présente une surface développée supérieure à sa surface projetée.

Grâce à cette caractéristique, on augmente grandement l'efficacité de collection des photons incidents par
25 rapport aux cellules de l'art antérieur. Cette augmentation est essentiellement due à la diffusion multiple de la lumière dans la couche de semiconducteur en association avec la grande jonction active. Il résulte donc de la structure de la cellule selon l'invention un
30 rendement par unité de surface amélioré.

Selon une caractéristique avantageuse de l'invention, ladite surface active présente un facteur de rugosité supérieur à 20.

On notera à ce propos que le facteur de rugosité est défini par le rapport de la surface réelle à la surface projetée.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, ladite face de support présente une surface développée supérieure à sa surface projetée et toutes lesdites autres couches s'étendent successivement sur ladite face de support.

Ce mode de réalisation présente notamment l'avantage d'être simple du fait qu'il ne requiert qu'un traitement mécanique ou chimique du substrat.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention, la première électrode présente une surface développée supérieure à sa surface projetée en plan et toutes lesdites autres couches s'étendent successivement sur ladite électrode.

Selon un troisième mode de réalisation, ladite première couche de matériau semiconducteur présente une surface développée supérieure à sa surface projetée et toutes lesdites autres couches s'étendent successivement sur ladite première couche de matériau semiconducteur.

Selon une autre caractéristique avantageuse de l'invention commune au deuxième et au troisième mode de réalisation, ladite électrode ou respectivement la première couche de matériau semiconducteur comprend une couche formée de particules colloïdales.

Cette caractéristique confère à la jonction active une surface effective très élevée et donc un rapport surface effective/surface projetée également très élevé qui peut atteindre une valeur de l'ordre de 2000.

Cette couche permet en outre aux porteurs minoritaires produits en son sein par les photons incidents d'atteindre la jonction avant qu'une recombinaison de ces porteurs ne se produise et par conséquent de réaliser une cellule photovoltaïque qui tire

au mieux partie de l'énergie fournie par les photons de la lumière incidente.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description de modes de
5 réalisation de la cellule photovoltaïque de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif, en liaison avec les dessins annexés parmi lesquels:

- la figure 1 représente schématiquement et en coupe un premier type de cellule photovoltaïque selon
10 l'invention;

- les figures 2 à 6 sont respectivement des vues partielles agrandies de la cellule de la figure 1 selon différentes variantes de réalisation de l'invention;

- la figure 7 représente schématiquement et en coupe
15 un deuxième type de cellule photovoltaïque selon l'invention; et

- les figures 8 à 12 sont respectivement des vues partielles agrandies de la cellule de la figure 7 selon différentes variantes de réalisation de l'invention.

20 L'invention va maintenant être décrite dans une application aux cellules photovoltaïques à jonction métal-semiconducteur de type Schottky (MS) ou à hétérojonction ou homojonction semiconducteur-semiconducteur en liaison avec les figures 1 à 6, puis dans une application aux
25 cellules photovoltaïques à jonction métal-isolant-semiconducteur (MIS) ou jonction semiconducteur-isolant-semiconducteur (SIS) en liaison avec les figures 7 à 12.

Le principe de fonctionnement de ces grandes familles de cellules photovoltaïques est bien connu de l'homme du
30 métier si bien qu'il n'y sera fait allusion dans la description qui suit que dans la mesure où il existe un lien entre ce principe et l'invention. Pour une explication des phénomènes physiques mis en jeu dans les cellules photovoltaïques, on pourra notamment se référer à

l'ouvrage intitulé "Microelectronic Devices" par M. Edward S. Yang.

En se référant tout d'abord à la figure 1, on voit un premier type de cellule photovoltaïque selon l'invention désignée par la référence générale 1.

La cellule photovoltaïque 1 comprend un substrat 2 comportant sur la totalité de la surface d'une de ses grandes faces 4, dite face de support, une première électrode 6 reliée à un premier conducteur 8. La cellule 1 comprend une deuxième électrode 10 reliée à un deuxième conducteur 12, isolée de la première électrode 6 par une première couche 14 d'un matériau semiconducteur et une couche 16 d'un autre matériau. Selon le type de cellule photovoltaïque envisagée et comme cela apparaîtra dans la suite de la description, le matériau de cette couche 16 peut être soit un conducteur électronique (cellule MS) soit un semiconducteur (cellule de type à homojonction ou hétérojonction). Cette couche sera désignée ci-après comme couche conductrice ou deuxième couche de matériau semiconducteur selon le type de cellule qui sera décrit.

Bien entendu, on entend également par couche conductrice électronique une couche réalisée en matériaux organiques conducteurs électroniques et on entend par matériaux semiconducteurs aussi bien les matériaux semiconducteurs inorganiques que les semiconducteurs organiques.

La première couche 14 de matériau semiconducteur est directement en contact avec la première électrode 6 et réalise avec la couche 16 une jonction active désignée par J dans les figures 2 à 5 et 8 à 10.

La première électrode 6 est, de préférence, réalisée sous la forme d'une couche mince d'une épaisseur de l'ordre de 10 à 500 nanomètres. L'électrode 6 est réalisée avantageusement en un matériau choisi parmi l'ensemble comprenant l'oxyde d'étain dopé au fluor, à l'antimoine ou

à l'arsenic, l'oxyde d'indium dopé à l'oxyde d'étain, le stannate d'aluminium, et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

Bien entendu, l'homme de métier pourra choisir tout
5 autre couche conductrice électronique transparente équivalente.

La nature de la deuxième électrode 10 dépend de la nature de la couche 16 et peut dans le cas où cette dernière est électriquement conductrice être omise. Dans
10 le cas où la couche 16 n'est pas conductrice, la deuxième électrode 10 sera de préférence réalisée sous la forme d'une couche mince d'un matériau tel que l'or ou l'aluminium ou d'un matériau présentant des propriétés de conductivité électrique analogues.

15 Bien entendu, soit le substrat 2 et la première électrode, soit la deuxième électrode 10 sont transparentes aux photons du domaine spectral considéré.

On notera que le dessin ne reflète pas les dimensions exactes de la cellule ainsi formée, ces dimensions ayant
20 été fortement exagérées pour des raisons de clarté.

Selon l'invention, la jonction active J présente une surface développée supérieure à sa surface projetée.

Dans une première variante de réalisation de l'invention, la face de support 4 du substrat 2 présente
25 une surface développée supérieure à sa surface projetée. Les couches suivantes qui s'étendent successivement sur le substrat 2 épousent étroitement la configuration en relief de la face de support 4 de sorte que la structuration de la face 4 du substrat 2 a pour effet que la jonction
30 active J a une surface développée supérieure à sa surface projetée.

On veillera bien entendu à ce que la couche formant l'électrode 6 ainsi que la première couche 14 aient une épaisseur telle que la surface développée de la jonction

active J soit sensiblement équivalente à celle de la face de support 4 du substrat.

De préférence, la face de support 4 présente un facteur de rugosité supérieur à 20 et typiquement un
5 facteur de rugosité de l'ordre de 100, ce qui permet d'obtenir une cellule présentant une efficacité de collection de la lumière par diffusion multiple de la lumière relativement grande par rapport aux cellules de l'art antérieur.

10 Le facteur de rugosité approprié de cette face de support 4 peut-être obtenu de manière simple, par exemple, par abrasion ou encore par une attaque chimique. Dans le cas où le substrat 2 est réalisé en un matériau organique, le facteur de rugosité de la face de support peut être,
15 par exemple obtenu par moulage.

Les autres couches sont déposées successivement de façon classique par exemple par dépôt chimique en phase vapeur ou par dépôt physique sous vide.

Selon une deuxième variante de réalisation de
20 l'invention représentée à la figure 3, et à la différence de la première variante, la surface de support 4 est lisse et c'est la face de la première électrode 6 opposée à cette face 4 qui a un aspect rugueux. Les autres couches, en particulier la première couche 14 de matériau
25 semiconducteur, s'étendent successivement sur la première électrode 6 et épousent étroitement son relief. Là encore, le facteur de rugosité est avantageusement supérieur à 20 et de préférence de l'ordre de 100.

Pour obtenir ce facteur de rugosité, la première
30 électrode 6 peut-être par exemple déposée par évaporation tangentielle sous vide (le substrat étant incliné de 3° à 20° par rapport à la direction d'évaporation), les autres couches étant déposées classiquement comme cela a déjà été indiqué ci-dessus.

Selon une troisième variante, représentée à la figure 4, la face de support 4 du substrat 2 et la première électrode 6 ne présentent pas de facteur de rugosité particulière mais la face de la première couche 14 de matériau semiconducteur qui est en contact avec la couche 16, c'est-à-dire la jonction active J est rugueuse et présente, avantageusement, un facteur de rugosité supérieur à 20 et de préférence de l'ordre de 100.

Selon cette variante, la première couche 14 de matériau semiconducteur peut être par exemple déposée par évaporation tangentielle sous vide.

En se référant à la figure 5, on voit une autre variante de réalisation de la cellule de l'invention dans laquelle la première électrode 6 comprend une couche uniforme 18 formée d'un matériau conducteur, tels que ceux décrits plus haut, sur laquelle sont déposées, par exemple par un procédé sol-gel, une couche de particules colloïdales 20 d'un même matériau. Les couches suivantes sont déposées successivement sur l'électrode 6 comme décrit ci-dessus.

La couche 18 présente typiquement une épaisseur comprise dans une gamme s'étendant de 15 à 150 nanomètres et les particules colloïdales 20 présentent, de préférence, un diamètre de 1 à 200 nanomètres. Ces particules sont agglomérées et forment à la surface du substrat 2 une couche poreuse dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 20 micromètres.

Ceci conduit donc à réaliser une première couche 14 de matériau semiconducteur et donc une jonction active présentant un rapport surface active/surface projetée de l'ordre de 2000, et par conséquent une cellule dont la surface active est très élevée.

Pour que cette variante offre un maximum d'efficacité, on veillera à ce que la première couche 14 de matériau semiconducteur ait une épaisseur inférieure ou

égale à la moitié de la largeur des pores 22 formés par les particules 20 à défaut de quoi les pores 22 se bouchent ce qui diminue considérablement le facteur de rugosité de jonction active J.

5 Selon une cinquième variante, représentée à la figure
6, la face de support 4 du substrat 2 et la première
électrode 6 ne présentent pas de rugosité particulière
mais, la première couche 14 de matériau semiconducteur
comprend une couche formée de particules colloïdales 20
10 sur laquelle sont déposées les couches suivantes.

Dans ce cas, la taille des particules 20 et l'épaisseur de la couche formée par les particules ont une incidence importante sur la réponse de la cellule à l'excitation par la lumière incidente.

15 En effet, les particules de la couche absorbent les photons dont l'énergie est égale ou dépasse la différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence du matériau des particules. Cette absorption de lumière entraîne la création de paires électrons-trous
20 dans les particules. Avec par exemple une couche 14 réalisée en un matériau semiconducteur tel que le TiO_2 de type n, les électrons sont les porteurs majoritaires alors que les trous sont les porteurs minoritaires. Or, lorsque une telle cellule à jonction semiconducteur/métal,
25 respectivement semiconducteur /semiconducteur, est utilisée pour créer de l'électricité à partir de la lumière absorbée, il est nécessaire que les trous puissent diffuser jusqu'à cette jonction avant que leur recombinaison avec les électrons puisse se produire. En
30 d'autres termes, la longueur de diffusion des porteurs minoritaires désignée par l_{pm} , doit être plus grande que la distance que ces porteurs doivent parcourir avant d'atteindre la jonction.

Cette longueur de diffusion est définie par

$$35 \quad l_{pm} = (2D\tau)^{0,5}$$

dans laquelle τ est la durée de vie d'un trou et D est la constante de diffusion des porteurs minoritaires. A titre d'exemple la valeur de l_{pm} est de 100 nanomètres pour le TiO_2 .

5 Le diamètre des particules colloïdales 20 doit donc être de préférence inférieur à la longueur de diffusion des porteurs minoritaires pour que ces porteurs aient une grande probabilité d'atteindre la jonction
10 semiconducteur/métal respectivement semiconducteur/semiconducteur et pour obtenir ainsi une séparation efficace des porteurs de charge et un grand rendement de conversion est augmenté.

En se référant maintenant aux figures 7 à 12, on voit différentes variantes de réalisation de cellules
15 photovoltaïques à jonction métal-isolant-semiconducteur (MIS) semiconducteur-isolant-semiconducteur (SIS) selon l'invention dans lesquelles les éléments identiques à ceux décrits en liaison avec les figures 1 à 6 sont désignés par les mêmes références numériques.

20 Comme cela ressort clairement des figures 7 à 12, la structure de ces cellules photovoltaïques ne se distingue des cellules décrites en liaison avec les figures 1 à 6 que par le fait qu'une couche 24 d'un matériau isolant s'étend entre la première couche 14 de matériau
25 semiconducteur et les couches 16 et 10 se trouvant au-dessus de celle-ci, quelle que soit la nature de ces couches 16 et 10.

La couche 24 de matériau isolant présente avantageusement une épaisseur comprise entre un 1 et 50
30 nanomètres. Dans tous les cas, l'épaisseur de cette couche doit permettre l'injection par effet tunnel d'électrons de la première couche 14 de matériau semiconducteur dans la couche 16 formant la deuxième couche de matériau semiconducteur, dans le cas d'une cellule SIS ou dans la
35 couche de métal, dans le cas d'une cellule MIS.

La première couche 14 de matériau semiconducteur peut-être réalisée en un matériau semiconducteur minéral. Il est de même la couche 16 dans le cas d'une cellule SIS.

Toutefois, dans le cas de la variante de réalisation de la cellule selon l'invention représentée à la figure 11, on veillera, comme dans celle représentée à la figure 5, à ce que la première couche 14 de matériau semiconducteur ait une épaisseur inférieure ou égale à la moitié de la dimension des pores 22 formés par les particules 20, à défaut de quoi ces pores 22 se bouchent ce qui diminue considérablement le facteur de rugosité.

Le matériau semiconducteur constituant les couches 14 (cellules MS, MIS, SIS, à homojonction et à hétérojonction) et/ou 16 (cellules SIS, à homojonction et à hétérojonction) qui viennent d'être décrites peut être choisis parmi l'ensemble des oxydes semiconducteurs compris dans les quatre groupes suivants.

Le premier groupe comprend les oxydes des éléments de transition, les oxydes des éléments des colonnes 13 et 14 de la classification périodique moderne, et les oxydes des lanthanides (cf. Cours de chimie physique de Paul Arnaud aux éditions Dunod 1988).

Le deuxième groupe comprend les oxydes mixtes formés d'un mélange de deux ou plusieurs des oxydes du premier groupe.

Le troisième groupe comprend les oxydes mixtes formés d'un mélange d'un ou de plusieurs oxydes du premier groupe avec des oxydes des éléments des colonnes 1 et 2 de la classification périodique moderne.

Le quatrième groupe est formé de l'ensemble des matériaux semiconducteurs comprenant:

le silicium, l'hydru de silicium, le carbure de silicium, le germanium, le sulfure de cadmium, le tellure de cadmium, le sulfure de zinc, le sulfure de plomb, le sulfure de fer, le sulfure de zinc et de

cadmium, le sélénure de zinc, l'arséniure de gallium, le phosphore d'indium, le phosphore de gallium, le phosphore de cadmium, le fluorure de titane, le nitrure de titane, le fluorure de zirconium, le nitrure de zirconium, le diamant dopé, le thiocyanate de cuivre, et les chalcopyrites purs et mixtes.

De préférence, ce matériau semiconducteur est choisi parmi l'ensemble des matériaux comprenant l'oxyde de titane, l'oxyde de lanthanum, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de niobium, l'oxyde de tungstène, l'oxyde de strontium, l'oxyde calcium/titane, le titanate de sodium, et le niobate de potassium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les couches 14 et/ou 16 peuvent-être réalisées en un matériau semiconducteur organique.

Le matériau semiconducteur constituant ces couches 14 et/ou 16 peut aussi être choisi parmi les matériaux semiconducteurs de l'ensemble comprenant les phtalocyanines (designées ci-après par Pc), le 2,9-diméthyl quinacridone, le 1,1-bis (4-di-*p*-tolylaminophényl) cyclohexane, la phtalocyanine-bisnaphtalocyanine, le poly(N-vinylcarbazole), les polyanthracènes, les polyphénols, les polysilanes, le poly(*p*-phénylène)vinylène, les porphyrines, le perylène et ses dérivés, le poly(benzo[C]thiophène)=poly(isothianaphtène), le polythiophène, poly(3-méthylthiophène), le poly(3-octylthiophène), la polyaniline, le poly(*p*-phénylène), le poly(thiophène)vinylène, le polyacétylène, le polyazulène, et les diacétylènes.

De préférence, ce matériau semiconducteur est choisi parmi l'ensemble des matériaux comprenant le H₂Pc, le MgPc dopé à l'O₂, le CuPc, le ZnPc, le FePc, le SiPc, le NiPc, le Al(Cl)Pc, le Al(OH)Pc, le LuPc₂ dopé au dichlorocycanoquinone, le dichlorure de tétra-4-ter-

butylphthalocyaninosilicium, le LuPc2:2,2' 6,6'-tétraphenyl-4,4'(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane et le 5,10,15,20-tétra(3-pyridyl)porphyrine, le LuPc et le NiPc:I₂.

- 5 Il est bien entendu que ce matériau semiconducteur peut avoir un type de conductivité n ou p selon le type de cellule envisagée.

La couche 16 dans le cas des cellules MS ou MIS peut être réalisée en un matériau choisi dans l'ensemble des
10 métaux comprenant le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium, l'osmium l'argent, l'or, le platine, l'aluminium, l'indium le Mg et les oxydes conducteurs des éléments des colonnes 8 à 10 de la classification périodique moderne.

- 15 Selon une variante cette couche 16 cellules MS ou MIS peut-être formée par un polymère conducteur choisi de façon avantageuse dans l'ensemble comprenant le poly(benzo[C]thiophène)=poly(isothianaphtène), le polythiophène, poly(3-méthylthiophène), le poly(3-octylthiophène), la polyaniline, le poly(p-phénylène), le
20 poly(thiophène)vinylène, le polyacétylène, le polyazulène, les diacéthylènes et les phtalocyanines dopés et non dopés.

- Dans les cellules photovoltaïques à jonction métal-isolant-semiconducteur (MIS) ou semiconducteur -isolant-semiconducteur (SIS) selon l'invention, la couche de matériau isolant 24 peut-être réalisée en un matériau choisi parmi l'ensemble comprenant l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de silicium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde
30 d'yttrium, l'oxyde de lanthane, le fluoro-oxyde d'aluminium, le nitrure de bore cubique, le diamant, parmi l'ensemble des oxydes métalliques ayant une bande interdite supérieure à 3,5 eV ou parmi l'ensemble des polymères isolants comprenant le polyimide, le

polymétaméthylacrylate, polyéthylène, polypropylène, le polystyrène, et les polysilanes.

On notera que l'on peut obtenir, selon l'invention, une cellule photovoltaïque transparente ou quasi
5 transparente avec un choix judicieux des différents matériaux utilisés pour réaliser la cellule.

REVENDICATIONS

1. Cellule photovoltaïque (1) comprenant un substrat (2) comportant une face de support (4) sur laquelle s'étend une première électrode (6), une deuxième électrode (10) isolée de la première électrode (6) par une pluralité
5 de couches (14, 16; 14, 24, 16,) comportant au moins une première couche (14) d'un matériau semiconducteur à une interface de laquelle se trouve une jonction active (J), caractérisée en ce que ladite jonction active (J) présente une surface développée supérieure à sa surface projetée.
- 10 2. Cellule selon revendication 1, caractérisée en ce que ladite jonction active (S) présente un facteur de rugosité supérieur à 20.
3. Cellule selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite surface de support (4)
15 présente une surface développée supérieure à sa surface projetée et en ce que l'ensemble desdites autres couches (14, 16; 14, 24, 16) et lesdites électrodes (6, 10) s'étendent successivement sur ladite surface de support (4).
- 20 4. Cellule selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite première électrode (6) présente une surface développée supérieure à sa surface projetée et en ce que l'ensemble desdites autres couches (14, 16; 14, 24, 16) et ladite deuxième électrode (10)
25 s'étendent successivement sur ladite première électrode (6).
5. Cellule selon la revendication 4, caractérisée en ce que ladite première électrode (6) comprend une couche formée de particules colloïdales (20).
- 30 6. Cellule la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau semiconducteur présente une surface développée supérieure à sa surface projetée et en ce que l'ensemble desdites

autres couches (16; 16, 24) et ladite deuxième électrode (10) s'étendent successivement sur ladite première couche (14) de matériau semiconducteur.

7. Cellule selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau semiconducteur comprend une couche formée de particules colloïdales (20).

8. Cellule selon la revendication 5 ou 7, caractérisée en ce que les particules colloïdales (20) formant respectivement ladite première électrode (6) et ladite première couche (14) de matériau semiconducteur ont un diamètre compris entre 1 et 200 nanomètres.

9. Cellule selon l'une des revendications 5 ou 7, caractérisée en ce que la couche formée de particules colloïdales (20) frittées présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 20 micromètres.

10. Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite pluralité de couches (14, 16; 14, 24, 16) comprend, outre ladite première couche (14) de matériau semiconducteur, une couche conductrice (16) qui s'étend entre ladite première couche (14) de matériau semiconducteur et ladite deuxième électrode (10).

11. Cellule selon la revendication 10, caractérisée en ce que ladite pluralité de couches (14, 16; 14, 24, 16) comprend en outre une couche (26) de matériau isolant s'étendant entre ladite première couche (14) de matériau semiconducteur et ladite couche (16) conductrice.

12. Cellule selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que ladite deuxième électrode (10) est formée par ladite couche (16) conductrice.

13. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que ladite pluralité de couches (14, 16; 14, 24, 16) comprend, outre ladite première couche (14) de matériau semiconducteur, une deuxième

couche (16) de matériau semiconducteur d'un type de conductivité différent de celui de la première couche (14) de matériau semiconducteur et qui s'étend entre ladite première couche et la deuxième électrode (10).

5 14. Cellule selon la revendication 13, caractérisée en ce que ladite pluralité de couches (14, 16; 14, 24, 16) comprend en outre une couche (26) de matériau isolant s'étendant entre ladite première couche (14) de matériau semiconducteur et ladite deuxième couche (16) de matériau
10 semiconducteur.

15 15. Cellule selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la première électrode (6) est réalisée en un matériau choisi parmi l'ensemble comprenant l'oxyde d'étain dopé au fluor, à l'antimoine ou à l'arsenic, le stannate d'aluminium, et l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium.

20 16. Cellule selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que ladite première couche (14) d'un matériau semiconducteur est réalisée en un matériau semiconducteur inorganique.

25 17. Cellule selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce que ladite première couche (14) d'un matériau semiconducteur et/ou ladite deuxième couche de semiconducteur (16) sont réalisées en un matériau semiconducteur inorganique..

30 18. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau semiconducteur est réalisée en un matériau semiconducteur organique.

30 19. Cellule selon l'une quelconque des revendications 1 à 15 caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau semiconducteur et/ou ladite deuxième couche de matériau semiconducteur (16) sont réalisées en un matériau semiconducteur organique.

20. Cellule selon la revendication 17 caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau semiconducteur et/ou ladite deuxième couche de matériau semiconducteur (16) est réalisée en un matériau semiconducteur, choisi dans l'ensemble des matériaux semiconducteurs formé d'un premier groupe comprenant les oxydes semiconducteurs des éléments de transition, les oxydes semiconducteurs des éléments des colonnes 13 et 14 de la classification périodique moderne, et les oxydes semiconducteurs des lanthanides, d'un deuxième groupe comprenant les oxydes mixtes semiconducteurs formés d'un mélange de deux ou de plusieurs oxydes du premier groupe, d'un troisième groupe comprenant les oxydes mixtes semiconducteurs formés d'un mélange d'un ou de plusieurs oxydes du premier groupe avec des oxydes des éléments des colonnes 1 et 2 de la classification périodique moderne et d'un quatrième groupe comprenant le silicium, l'hydrure de silicium, le carbure de silicium, le germanium, le sulfure de cadmium, le tellure de cadmium, le sulfure de zinc, le sulfure de plomb, le sulfure de fer, le séléniure de zinc, l'arséniure de gallium, le phosphore d'indium, le phosphore de gallium, le phosphore de cadmium, le fluorure de titane, le nitrure de titane, le fluorure de zirconium, le nitrure de zirconium, le diamant dopé, le thiocyanate de cuivre, et les chalcopyrites purs et mixtes.

21. Cellule selon la revendication 18, caractérisée en ce que le matériau semiconducteur est choisi parmi l'ensemble des matériaux comprenant l'oxyde de titane, l'oxyde de lanthanum, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de niobium, l'oxyde de tungstène, l'oxyde de strontium, l'oxyde calcium/titane, le titanate de sodium, et le niobiate de potassium.

22. Cellule selon la revendication 19, caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau

semiconducteur et/ou ladite deuxième couche de matériau semiconducteur (16) est réalisée en un matériau semiconducteur choisi parmi l'ensemble des matériaux semiconducteurs dopés et/ou non dopés comprenant les

5 phtalocyanines, le 2,9-diméthyl quinacridone, le 1,1-bis (4-di-*p*-tolylaminophényl) cyclohexane, la phtalocyanine-bisnaphtalocyanine, le poly(N-vinylcarbazole), les polyanthracènes, les polyphénols, les polysilanes, le poly(*p*-phénylène)vinylène, les porphyrines, le perylène et

10 ses dérivés, le poly(benzo[C]thiophène) =poly(isothianaphtène), le polythiophène, poly(3-méthylthiophène), le poly(3-octylthiophène), la polyaniline, le poly(*p*-phénylène), le poly(thiophène)vinylène, le polyacétylène, le polyazulène,

15 les diacétylènes.

23. Cellule selon la revendication 22, caractérisée en ce que ladite première couche (14) de matériau semiconducteur et/ou ladite deuxième couche de matériau semiconducteur (16) est réalisée en un matériau

20 semiconducteur choisi parmi l'ensemble des matériaux semiconducteurs comprenant le H₂Pc, le MgPc dopé à l'O₂, le CuPc, le ZnPc, le FePc, le SiPc, le NiPc, le Al(Cl)Pc, le Al(OH)Pc, le LuPc₂ dopé au dichlorocycanoquinone, le dichlorure de tétra-4-ter- butylphthalocyaninosilicium, le

25 LuPc₂:2,2' 6,6'-tétraphtényl-4,4' (*p*-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane et le 5,10,15,20-tétra(3-pyridyl)porphyrine, le LuPc et le NiPc:I₂.

24. Cellule selon la revendication 10, caractérisée en ce que la couche conductrice (16) est réalisée en un

30 matériau choisi dans l'ensemble formé d'un premier groupe comprenant le poly(benzo[C]thiophène)=poly(isothianaphtène), le polythiophène, poly(3-méthylthiophène), le poly(3-octylthiophène), la polyaniline, le poly(*p*-phénylène), le

35 poly(thiophène)vinylène, le polyacétylène, le polyazulène,

les diacétylènes et les phtalocyanines dopés ou non dopés et d'un deuxième groupe comprenant le platine, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'iridium, l'osmium l'argent, l'or, le platine, l'aluminium, l'indium le Mg et
5 les oxydes conducteurs des éléments des colonnes 8 à 10 de la classification périodique moderne.

25. Cellule selon la revendication 11, caractérisée en ce que la couche (26) de matériau isolant est réalisée en un matériau choisi parmi l'ensemble formé d'un premier
10 groupe comprenant l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de silicium, l'oxyde de zirconium, l'oxyde d'yttrium, l'oxyde de lanthane, le fluoro-oxyde d'aluminium, le nitrure de bore cubique, le diamant, d'un deuxième groupe comprenant des oxydes métalliques ayant une bande interdite
15 supérieure à 3,5 eV, et d'un troisième groupe comprenant le polyimide, le polymétaméthylacrylate, polyéthylène, polypropylène, le polystyrène, et les polysilanes.

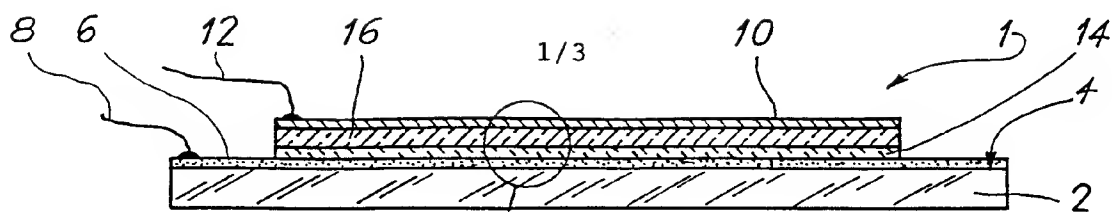


Fig. 1

II, III, IV, V, VI

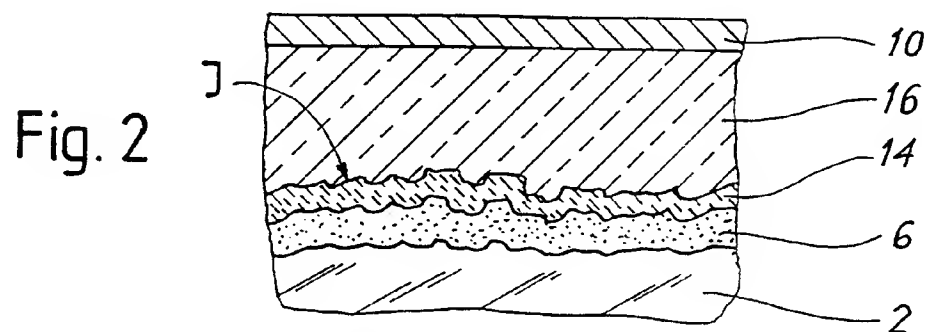


Fig. 2

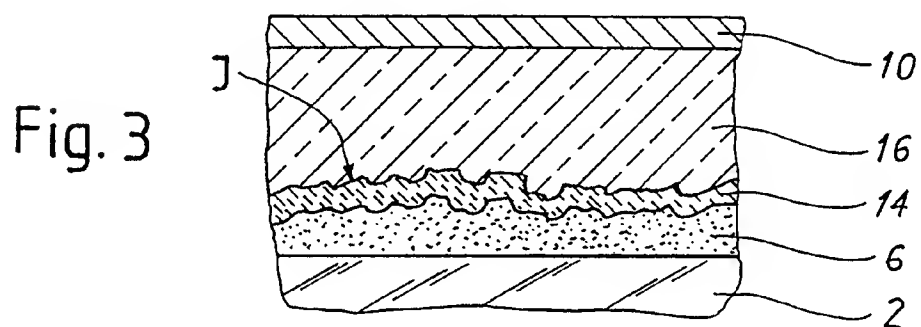


Fig. 3

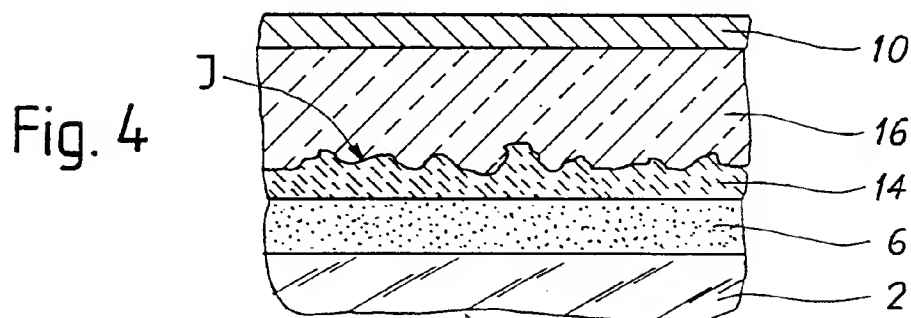


Fig. 4

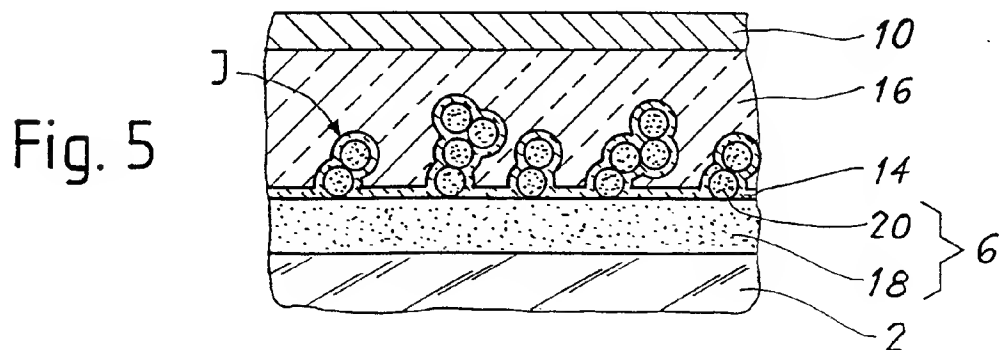


Fig. 5

2/3

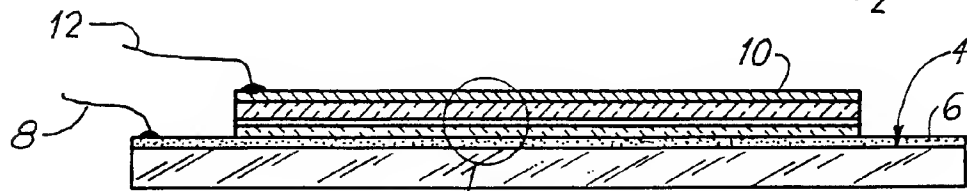
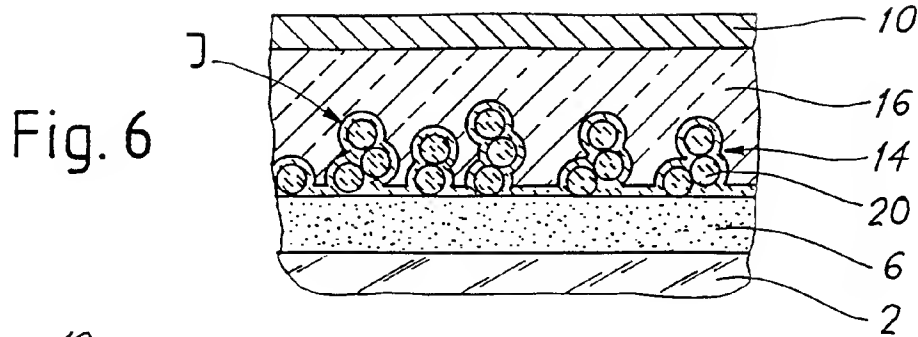
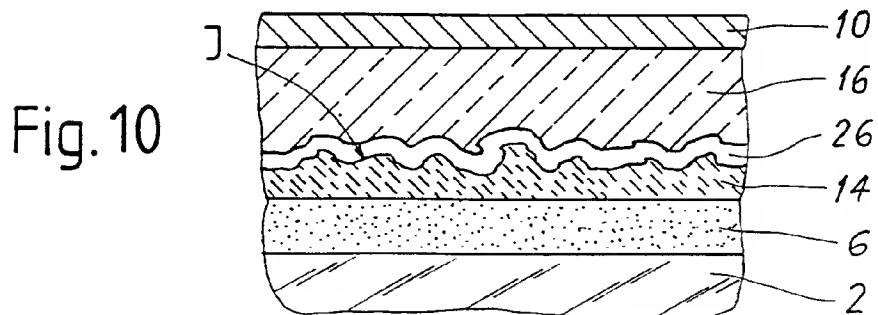
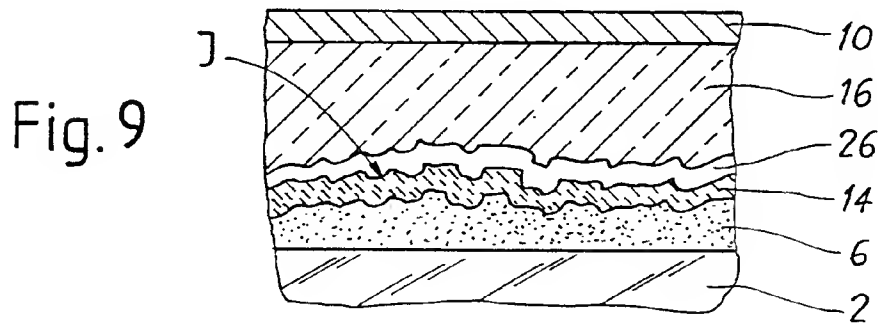
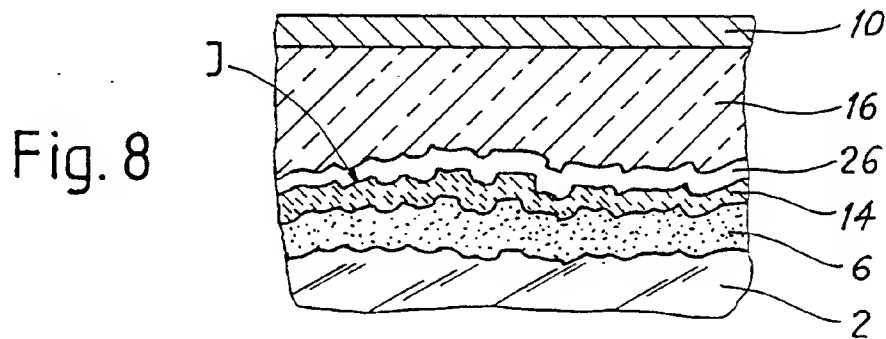
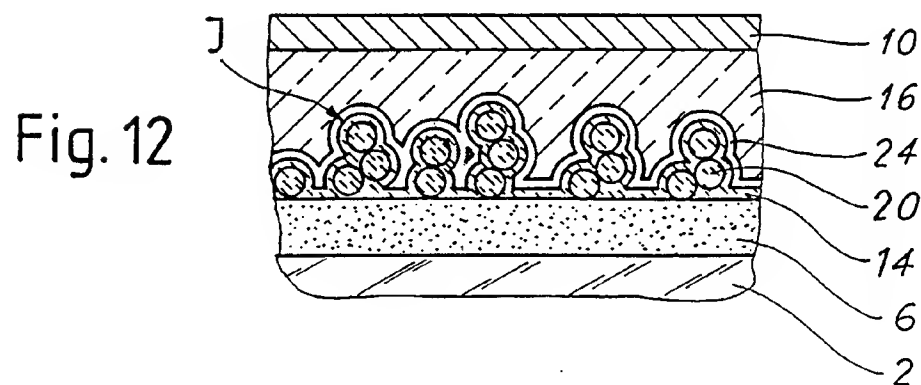
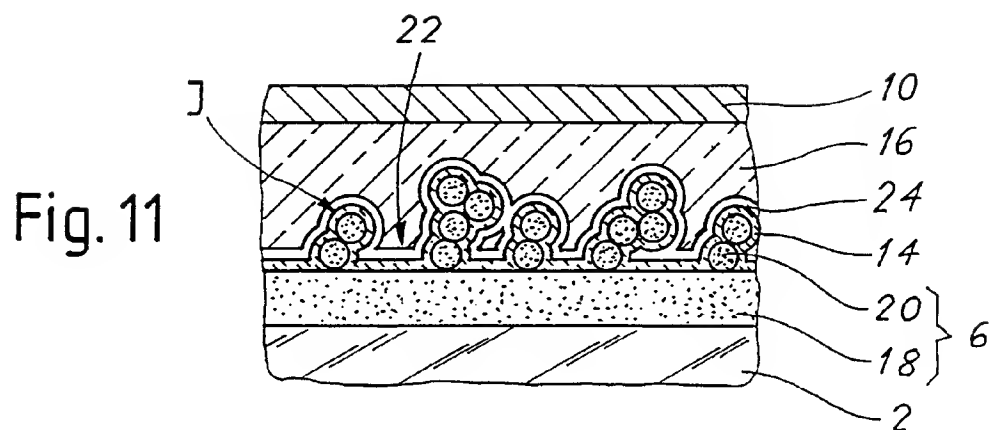


Fig. 7

VIII, IX, X, XI, XII



3/3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01980

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵: H01L 31/0236 H01L 31/0352

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵: H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 102 204 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 7 March 1984 see claims, figures 1-3,5 -----	1,3-5, 8, 15-17,20
X	TECHNICAL DIGEST OF THE INTERNATIONAL PVSEC-5 26 November 1990, KYOTO, JAPAN pages 701 - 704 HEZEL ET AL. "ADVANTAGES OF TEXTURED MULTICRYSTALLINE SILICON FOR MIS INVERSION LAYER SOLAR CELLS" see page 701, left column, paragraph 2 - right column, line 24; figure 3 -----	1,3,11, 12,16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, NO. 118 (E-600) 13 April 1988 & JP,A,62 247 574 (SANYO ELECTRIC COMPANY LTD) 28 October 1987 see abstract ----- -/-	1,4,10, 11,15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"G" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 October 1993 (25.10.93)

Date of mailing of the international search report

4 November 1993 (04.11.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/01980

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, No. 39 (E-381) 15 February 1986 & JP,A,60 195 979 (HANDOUTAI ENERUGII KENKYUSHO KK) 4 October 1985 see abstract	1,3,4,15
A	----- US,A,4 851 658 (MURATA ET AL.) 25 July 1989 see the whole document	1,4,5
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, No. 49 (E-582) 13 February 1988 & JP,A,62 198 169 (FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD) 1 September 1987 see abstract -----	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 93/01980

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0102204	07-03-84	AU-A- 1757283	09-02-84
		CA-A- 1209681	12-08-86
		JP-A- 59044877	13-03-84
		US-A- 4554727	26-11-85

US-A-4851658	25-07-89	JP-A- 62088927	23-04-87

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 93/01980

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 H01L31/0236 H01L31/0352

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 102 204 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 7 Mars 1984 voir revendications; figures 1-3,5 ---	1,3-5,8, 15-17,20
X	TECHNICAL DIGEST OF THE INTERNATIONAL PVSEC-5 26 Novembre 1990, KYOTO, JAPAN pages 701 - 704 HEZEL ET AL. 'ADVANTAGES OF TEXTURED MULTICRYSTALLINE SILICON FOR MIS INVERSION LAYER SOLAR CELLS' voir page 701, colonne de gauche, alinéa 2 - colonne de droite, ligne 24; figure 3 ---	1,3,11, 12,16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 118 (E-600) 13 Avril 1988 & JP,A,62 247 574 (SANYO ELECTRIC COMPANY LTD) 28 Octobre 1987 voir abrégé ---	1,4,10, 11,15
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 25 Octobre 1993	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04. 11. 93
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé LINA, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 93/01980

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 39 (E-381)15 Février 1986 & JP,A,60 195 979 (HANDOUTAI ENERUGII KENKYUSHO KK) 4 Octobre 1985 voir abrégé ---	1,3,4,15
A	US,A,4 851 658 (MURATA ET AL.) 25 Juillet 1989 voir le document en entier ---	1,4,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 49 (E-582)13 Février 1988 & JP,A,62 198 169 (FUJI ELECTRIC CORP RES & DEV LTD) 1 Septembre 1987 voir abrégé -----	1,15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 93/01980

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0102204	07-03-84	AU-A- 1757283	09-02-84
		CA-A- 1209681	12-08-86
		JP-A- 59044877	13-03-84
		US-A- 4554727	26-11-85
US-A-4851658	25-07-89	JP-A- 62088927	23-04-87